

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-78103

(43) 公開日 平成5年(1993)3月30日

(51) Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	F I
C01B 13/32	8516-4G	
H01B 3/00	Z 9059-5G	
// H01L 21/316	C 8518-4M	

審査請求 未請求 請求項の数5 (全5頁)

(21) 出願番号	特願平3-124432	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月30日	(72) 発明者	秋山 善一 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	木村 祥子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	藤村 格 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74) 代理人	弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 厚膜無機酸化物

(57) 【要約】

【目的】 基板上に膜厚1  $\mu$ m以上の結晶化あるいは配向した無機酸化物が形成されている厚膜無機酸化物及びその作成方法を提供すること。

【構成】 素子を形成する基板上に無機酸化物の結晶化、及び配向化を促進する中間層を少なくとも1層以上設け、その上層に膜厚1  $\mu$ m以上の無機酸化物が形成されていることを特徴とする厚膜無機酸化物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 素子を形成する基板上に無機酸化物の結晶化、及び配向化を促進する中間層を少なくとも1層以上設け、その上層に膜厚 $1\mu\text{m}$ 以上の無機酸化物が形成されていることを特徴とする厚膜無機酸化物。

【請求項2】 厚膜無機酸化物はSol-Gel法により作成される請求項1記載の厚膜無機酸化物の作成方法。

【請求項3】 Sol-Gel法により作成される厚膜無機酸化物は、無機酸化物と同じ組成を有する微粒子を、無機酸化物形成用部分加水分解ゾルに加えた後、焼成することを特徴とする請求項2記載の厚膜無機酸化物形成方法。

【請求項4】 部分加水分解ゾルに加えらるる微粒子は、金属有機化合物の加水分解より形成されるものである請求項3記載の厚膜無機酸化物形成方法。

【請求項5】 Sol-Gel法により作成される厚膜無機酸化物は、無機酸化物と同じ組成を有する微粒子を、無機酸化物形成用部分加水分解ゾルに加えた後、焼成することを特徴とし、この部分加水分解ゾルに加えらるる微粒子は、その臨界面張力が $50\text{dyn/cm}$ 以下で、その平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下のものである請求項2記載の厚膜無機複合酸化物形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子セラミックス及びオプトエレクトロセラミックスの分野において各種素子として有用な厚膜無機酸化物及びその形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】無機酸化物は組成により多方面にわたる機能性を有しており、特に電子セラミックス、及びオプトエレクトロニクスの分野では、誘導性、圧電性、焦電性、透光性、電気光学効果を利用して多方面で実用化されている。例えば誘電性を利用したものは、低閾値駆動の不揮発性メモリFET素子として、圧電性を利用したものは超音波圧電素子やアクチュエーター素子に、焦電性を利用したものは赤外線センサ等に使用されている。また、透光性、及び電気光学効果を利用したのものには、光導波路、光スイッチ、空間変調素子や画像メモリ等があり実用面の応用範囲は極めて広がっている。従来これらセラミックスの作製法としては、蒸着法、スパッタ法（特開昭63-307606）、MOCVD法（特開昭62-67175）等の製造方法により薄膜が作成されている。一方バルク体はホットプレス法により形成され、その原料パウダーは最近均一性の良いSol-Gel法で作成することがある。（特開昭63-35449）。薄膜のメリットは同一基板上に素子／電子セラミックス、及びオプトエレクトロニクスセラミックスを形成することができることである。しかし、前述の各種機

能を実現するためには、これらセラミックスの薄膜が $1\mu\text{m}$ 以上さらにアクチュエーター素子に適用する場合 $100\mu\text{m}$ 以上の厚膜が要求され、これらの場合、蒸着法、スパッタ法、MOCVD法等の薄膜製造方法では無理である。またホットプレス法によるバルク体では基板上に素子を形成した後、形成する場合、その素子を破壊してしまうため同一基板上に素子／電子セラミックス、及びオプトエレクトロニクスセラミックスを形成する様な加工法ができない為、デバイスに制約を受けてしまう。

【0003】又、種々の機能を有する。これら無機酸化物及びその厚膜は、特性上、結晶化していなければならない場合、さらには配向していなければならない場合がある。例えば、PZT（チタン酸ジルコン酸鉛）等の圧電材料は、それが結晶化していることはもとより、C軸に配向することで特性を示す。一般にはセラミックス焼結体をポーリング処理することで、特性をだしている。このポーリングという分極処理は、 $200^\circ\text{C}$ 程の高温中、絶縁破壊に近い電界を与えて行われる。この時破壊されてしまうことも有り、工程数の増加と、歩留まりの低下が問題になっている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、基板上に膜厚 $1\mu\text{m}$ 以上の結晶化あるいは配向した無機酸化物が形成されている厚膜無機酸化物及びその作成方法を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は素子を形成する様な基板、即ち絶縁基板、Siウエハ等の単結晶基板上に無機酸化物の結晶化、及び配向化を促進する中間層を少なくとも1層以上設け、膜厚 $1\mu\text{m}$ 以上の無機酸化物が形成されていることを特徴とする厚膜無機酸化物及びその製造方法である。

【0006】この厚膜無機酸化物は、電子セラミックス、及びオプトエレクトロニクスセラミックスの各種機能を実行するものである。その厚膜無機酸化物の製造方法は、金属有機化合物の加水分解、重縮合反応により無機酸化物を製造する所謂Sol-Gel法により作成される厚膜無機酸化物の作成方法であり、さらに、Sol-Gel法により作成される厚膜無機酸化物は、無機酸化物と同じ組成を有する微粒子を、無機酸化物形成用部分加水分解ゾルに加えた後、焼成することで厚膜無機酸化物が得られる。

【0007】Sol-Gel法とは金属アルコキシド等の金属有機化合物を溶液系で加水分解、重縮合させて金属-酸素-金属結合を成長させ、最終的に焼結することにより完成させる無機酸化物の作製方法である。Sol-Gel法の特徴は低基板温度で均一大面積な膜が得られることである。さらに溶液から製膜するため基板との密着性に優れる。具体的には基板上に最終的に得られる

複合酸化物に含まれている金属に相当する、金属有機化合物の混合溶液を塗布し、これら無機酸化物からなる厚膜を積層したあと焼結を行う。用いられる金属有機化合物としては、無機酸化物を構成する金属のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等のアルコキシドやアセテート化合物等があげられる。硝酸塩、しゅう酸塩、過塩素酸塩等の無機塩でも良い。これら化合物から無機酸化物を作製するには加水分解および重縮合反応を進める必要があるため塗布溶液中には水の添加が必要となる。添加量は系により異なる水の添加量が多すぎると反応が速く進むため得られる膜質が不均一となり易く、また反応速度の制御が難しい。水の添加量が少なすぎても反応のコントロールが難しく、適量がある。一般的には加水分解される結合数に対して等量モルから5倍等量モルが好ましい。さらに、加水分解溶媒を添加すると反応速度及び、反応形態の制御ができる。触媒としては一般の酸および塩基が用いられる。酸触媒は線状重合体を作りやすく、塩基性触媒は三次元重合体を作りやすいといわれているが、溶液全体の濃度やpHとの兼ね合いで一概にはいえない。本発明の場合、両者の中間的構造が望ましい。添加用溶媒としては、相溶性に優れたものが望ましい。さらにキレート剤等を添加しても良い。このような溶液を塗布し、アニールすることで無機酸化物は、アモルファスから結晶化がおこる。焼結温度は材料により異なるが、通常金属酸化物粉末の焼成にかかる温度より低温で作製できる。デバイス構成によっては高温で反応または組成変化、構造変化するものが多いため、本方法を用いることにより使用可能性がひろがる。このような利点がある反面Sol-Gel法による作成例は1000Å程度のコーティング膜のみにしか見られなかった。その理由は、湿潤ゲルから乾燥ゲルに仮焼きする時、及び乾燥ゲルから焼結する時に体積の変化を伴うために厚膜化をした場合に亀裂を生じる場合があり、基板上の厚膜化を困難にしている。その亀裂防止法としては、湿潤ゲルから乾燥ゲルに変わるときの体積変化は溶剤の毛管力によるひっぱり力より強固なゲル結合を形成させれば良く、従ってあらかじめ強固な化学結合からなるところの、微粒子を加えることにより改善できる。すなわち、湿潤ゲルから乾燥ゲルに変わるときの亀裂の防止ができる。この場合、好ましくは湿潤ゲルから乾燥ゲルに変わるときに生じる溶剤の毛管力によるひっぱり力を最小にすれば良い。この毛管力の大きさ $\Delta P$ は式(1)で示される。

【0008】

$$\Delta P = P r = (2 \gamma \cdot \cos \theta) / r \quad (1)$$

$r$  : 毛管の半径

$\gamma$  : 表面張力

$\theta$  : 接触角

【0009】従って臨界表面張力が50 dy n / c m以下で、その平均粒径が1  $\mu$  m以下の微粒子を加えること

で、接触角を低下させ毛管力を減少させることができ、湿潤ゲルから乾燥ゲルに変わるときの亀裂の防止ができる。さらに、乾燥ゲルから焼結する時の体積変化に対しても、加えた微粒子の体積変化が無い為、トータルの体積変化が減少し、亀裂の発生までには至らない。

【0010】この微粒子は無機酸化物と同じ組成を有するものが好ましい。部分加水分解ゾルに加えられところの微粒子は、その平均粒径が0.5  $\mu$  m以上であり、やはりSol-Gel法より作成したものである。(一般には、金属有機化合物を用いた、加水分解沈澱法と呼ばれる。)この手法で作成した場合、微粒子の履歴する熱により、粒径、空孔率、比表面積等が制御できる。部分加水分解ゾルと、これら微粒子の分散性は、Sol-Gel法により作成したものの方が非常に良い分散性を示した。それは、Sol-Gel法により、粒径分布の良い単分散粒子が得られ、かつ微粒子の熱履歴を500℃程度の焼結が進行する温度と同じほどでアニールを施し、従って空孔率の低い、かつ比表面積の大きな微粒子が調整できるからである。

【0011】本発明は、無機酸化物の厚膜を作成することのみならず、無機酸化物の結晶化、及び配向化を促進する中間層を少なくとも1層以上設け、その上に厚膜無機酸化物を配向させた状態形成するものであり、従って、ポーリング工程を省略し、かつ歩留まりを向上させるものである。

【0012】本発明で用いられる厚膜無機酸化物としては、一般にいわれる無機酸化物であり、特に限定されることは無く、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 等の所謂ニューガラスと呼ばれる絶縁性材料ほか、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 等の誘電性材料、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}$ 等の圧電性材料、 $(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co})\text{O}$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ - $\text{TiO}_2$ 系等の半導電性材料、 $\beta$ -アルミナ、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$ 等の導電性(またはイオン導電性)材料、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 等の超伝導性材料、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zn}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 等の偏光性材料、 $(\text{Pb}, \text{Ba}, \text{La})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $(\text{Pb}, \text{K})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ さらに $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{OFe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 等の磁性材料等の様な所謂、電子セラミックス、オプトエレクトロニクスセラミックスがあげられる。

【0013】また本発明による厚膜無機酸化物の膜厚は、その機能を実現するに必要な膜厚であり、材料、及びデバイスにより要求される膜厚は異なってくるが、共通して1  $\mu$  m以上500  $\mu$  m以下を示す。

【0014】本発明で用いる、無機酸化物の結晶化、及び配向を促進する中間層とは、例えば、作成すべき無機酸化物の配向面の格子定数に近い値を取る中間層であり、さらには、ガラス基板のようなアモルファス上に金

属などの蒸着膜を堆積させ、この金属種を選択することで、格子定数を合わせることで、S o l - G e l 法での厚膜配向膜が得られる。これは、蒸着法により、金属配向薄膜を中間層にしたが、他にも、スパッタ法、CVD法でも作成可能であり、さらに金属以外の、例えば酸化亜鉛、I T O (透明導電膜)、 $A l_2 O_3$ 、 $S r T i O_3$  膜の様な酸化物でも良い。以下、具体的に実施例をもって説明する。

#### 【0015】

【実施例】2次元圧力センサにおける、圧電体P Z Tのセンサ部の構成を示す。このデバイスの構成図を図1に示す。ガラス基板上にポリシリコンT F T (薄膜トランジスタ) を構成し、応力に対して信号を与える、または駆動させる回路が構成されている。

【0016】薄膜トランジスタ駆動回路上に $S i O_2$ パシベーション膜を形成した後に、基板温度 $350^{\circ}C$ で、P t のE B 蒸着を行う。(膜厚 $1000\text{\AA}$ ) この時P t は下地基板がアモルファスであっても配向膜となる。この様にガラス基板上にポリシリコンT F T が構成されて、その上部に圧電体が組あわさる、いわゆるハイブリットデバイスを形成するには、ホットプレス法ではT F T が破壊されてしまい、かつスパッタ法などの真空製膜法では、応力を電気に変換するに必要な $100\mu m$ 程の厚膜を作成することはできない。そこで本発明のS o l - G e l 法により作成した。以下、簡略化のためT F T 工程は省略し、 $S i O_2$  上でのP Z T 厚膜の作成をのべる。なお、本発明はその要旨を超えないかぎり、以下の実施例に限定されるものではない。

【0017】 $S i O_2$  上にチタン $500\text{\AA}$ 、白金 $1000\text{\AA}$ を蒸着した。ここに以下の組成の溶液をスピナーを用いて塗布した。

【0018】塗布液の組成は、酢酸鉛1モルに対してチタニウムテトライソプロポキシドを0.5モル、ジルコニウムテトラプロポキシドを0.5モルとなるように調整してメトキシエタノールに濃度が $0.5\text{mol/l}$ となるように溶解させ、ここに水を-O R 基と等量、触媒として硝酸を $0.1\text{mol/l}$ を添加した。(ここで金

属有機化合物を $M(O R)_n$ と表わす。) 添加速度を制御することにより、部分加水分解ゾルが得られる。この部分加水分解ゾルを塗布製膜するとき裂が生じてしまうので、本発明では、平均粒径 $1\mu m$ 以下のP Z T 微粒子を加えた。この微粒子は同様の金属有機化合物の混合溶液を調整し、加水分解沈澱法により調整したものである。この加水分解沈澱法により調整した微粒子は、最終熱履歴を焼結温度付近で処理( $500^{\circ}C$ )することで、粒径分布が良く、空孔率の低い、かつ比表面積が大きい微粒子となる。このような微粒子添加作用は、ゾルゲルにより形成された金属-酸素結合骨格を強化することである。その後、超音波振動子による分散を行った。粒径分布が良く、かつ比表面積が大きい為に、短時間の超音波処理でも十分に均一な部分加水分解ゾルとの混合溶液が得られた。これを塗布液として使用する。塗布方法は、スピコート法、ロールコート法、ディッピング法等の手法が有るが、ここではスピコート法により $2000\text{rpm}$ 、20秒の塗布を行った。塗布膜を室温から $120^{\circ}C$ まで30分かけて昇温し1時間のホールドをし、さらに $320^{\circ}C$ で1時間の乾燥後さらに20時間かけて $600^{\circ}C$ に昇温して、1時間ホールドすることによりP Z T 厚膜(膜厚 $50\mu m$ ) 焼結体を作成した。

【0019】X線回析の結果、P t 中間層を採用した場合に強い配向性が得られた。

#### 【0020】

【発明の効果】本発明により、素子を形成する基板に、すなわちガラス基板、 $S i$ ウエハ等の様な単結晶基板上に、厚膜無機酸化物を大面積に、均一かつ高い配向性膜の形成ができた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】2次元圧力センサの構成図

#### 【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 駆動用T F T 回路
- 3 応力/電気変換素子
- 4 電極

【図1】

